



PCT/JP 2004/009397

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25. 6. 2004

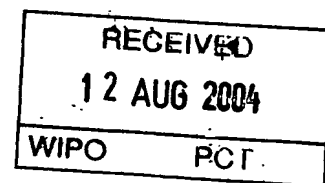
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月30日

出願番号
Application Number: 特願2003-186941
[ST. 10/C]: [JP 2003-186941]

出願人
Applicant(s): 大日本インキ化学工業株式会社



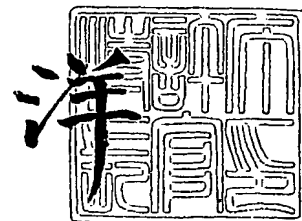
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3067049

【書類名】 特許願

【整理番号】 PX030125

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07D311/58
C09K 19/34

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市宮原町 3 - 2 8 4 - 1 - 3 0 1

【氏名】 松本 隆

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市本町 3 - 1 1 - 2 コーポ奥隅 A - 2 0 2

【氏名】 楠本 哲生

【特許出願人】

【識別番号】 000002886

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088764

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 勝利

【電話番号】 03-5203-7754

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008257

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0214178

【プルーフの要否】 要

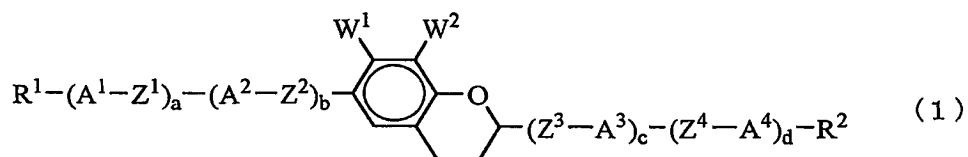
【書類名】 明細書

【発明の名称】 クロマン誘導体およびこの化合物を含有する液晶組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式(1)

【化 1】



(式中、 R^1 および R^2 は各々独立的に水素原子、炭素数1~12のアルキル基または炭素数2~12のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個の CH_2 基または隣接していない2個以上の CH_2 基は0および/またはSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個または2個以上の水素原子はFまたはClに置換されてもよく、

A^1 、 A^2 、 A^3 および A^4 はそれぞれ独立的に

(a) トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個の CH_2 基または隣接していない2個の CH_2 基は0および/またはSに置換されてもよい)

(b) 1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個または2個以上のCH基はNに置換されてもよい)

(c) 1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基および1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基

からなる群より選ばれる基であり、上記の基(a)、基(b)、基(c)はCNまたはハロゲンで置換されていてもよく、

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 はそれぞれ独立的に $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$ または単結合を表し、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 が複数存在する場合は、それらは同一でもよく異なってもよく、a、b、cおよびdはそれぞれ独立的に0、1または2を表し、

W¹及びW²はそれぞれ独立的にF、Cl、-CF₃、-CF₂H、-OCF₃または-OCF₂Hを表す。)で表される化合物。

【請求項2】 一般式(1)において、R¹およびR²がそれぞれ独立的に炭素数1~7のアルキル基または炭素数2~7のアルケニル基(この基中に存在する1個のC_{H2}基は酸素原子に置換されてもよい)であり、W¹およびW²が共にフッ素原子である請求項1記載の化合物。

【請求項3】 一般式(1)において、A¹、A²、A³およびA⁴がそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、1個または2個以上のフッ素原子に置換されてもよい1,4-フェニレン基または1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基である請求項1記載の化合物。

【請求項4】 一般式(1)においてZ¹、Z²、Z³およびZ⁴がそれぞれ独立的に-CH₂CH₂-, -CH=CH-, -CF₂CF₂-, -CF=CF-, -CH₂O-, -OCH₂-, -C≡C-, -CF₂O-, -OCF₂-または単結合である請求項1記載の化合物。

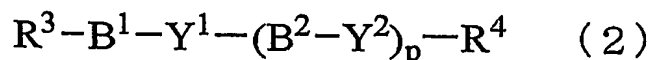
【請求項5】 一般式(1)において、a、b、cおよびdの合計が1、2または3である請求項1記載の化合物。

【請求項6】 一般式(1)において、R¹およびR²がそれぞれ独立的に炭素数1~7のアルキル基または炭素数2~7のアルケニル基(この基中に存在する1個のC_{H2}基は酸素原子に置換されてもよい)であり、W¹およびW²が共にフッ素原子であり、A¹、A²、A³およびA⁴がそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、1個または2個以上のフッ素原子に置換されてもよい1,4-フェニレン基または1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基であり、Z¹、Z²、Z³およびZ⁴がそれぞれ独立的に-CH₂CH₂-, -CH=CH-, -CF₂CF₂-, -CF=CF-, -CH₂O-, -OCH₂-, -C≡C-, -CF₂O-, -OCF₂-または単結合であり、a、b、cおよびdの合計が1、2または3である請求項1記載の化合物。

【請求項7】 請求項1~6記載の化合物を1種または2種以上含有する液晶組成物。

【請求項8】 一般式(2)

【化2】



(式中、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立的に請求項1記載の一般式(1)における R^1 と同じ意味を表し、

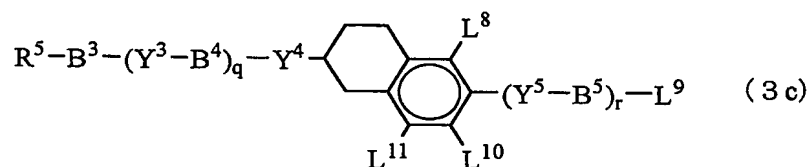
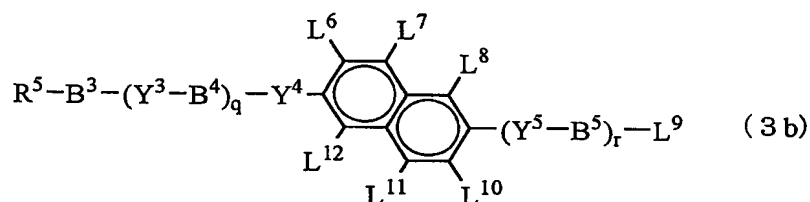
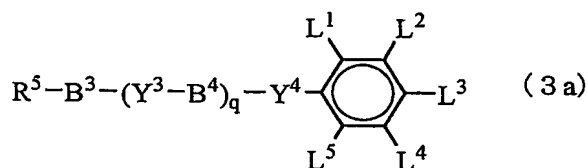
B^1 および B^2 はそれぞれ独立的に請求項1記載の一般式(1)における A^1 と同じ意味を表し、

Y^1 および Y^2 はそれぞれ独立的に請求項1記載の一般式(1)における Z^1 と同じ意味を表し、 Y^2 および B^2 が複数存在する場合は、それらは同一でもよく異なっているもよく、

p は0、1または2である。)で表される化合物を1種または2種以上含有する請求項7記載の液晶組成物。

【請求項9】 一般式(3a)、一般式(3b)および一般式(3c)からなる群

【化3】



(式中、 R^5 は請求項1記載の一般式(1)における R^1 と同じ意味を表し、

B^3 、 B^4 および B^5 はそれぞれ独立的に請求項1記載の一般式(1)における A^1 と同じ意味を表し、

Y^3 、 Y^4 および Y^5 はそれぞれ独立的に請求項1記載の一般式(1)における Z^1 と同じ意味を表し、

L^1 、 L^2 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、 L^7 、 L^8 、 L^{10} 、 L^{11} および L^{12} はそれぞれ独立的にHまたはFを表し、

q および r はそれぞれ独立的に0、1または2であるが、 q および r の和は2以下であり

L³およびL⁹はそれぞれ独立的に-H、-F、-Cl-、CN、-CF₃-、-CF₂-、-OCH₂F、-OCH₂F₂、-OCF₃、-CH₂CF₃または請求項1におけるR¹と同じ意味を表す。) から選ばれる1種または2種以上の化合物を含有する請求項7記載の液晶組成物。

【請求項10】 請求項8記載の一般式(2) から選ばれる化合物を1種または2種以上含有し、請求項9記載の一般式(3a)、一般式(3b)および一般式(3c) からなる群から選ばれる化合物を1種または2種以上含有する請求項7記載の液晶組成物。

【請求項11】 一般式(1) で表される化合物の含有率が2～30質量%の範囲である請求項7～10のいずれかに記載の液晶組成物。

【請求項12】 誘電率異方性値が負である請求項7～10のいずれかに記載の液晶組成物。

【請求項13】 請求項7～12のいずれかに記載の液晶組成物を用いた液晶表示素子。

【請求項14】 アクティブマトリックス駆動される請求項13記載の液晶表示素子。

【請求項15】 垂直配向方式で表示される請求項14記載の液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はクロマン誘導体およびこれを用いた液晶組成物、さらにこれを用いた液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

液晶表示素子は、低電圧作動、薄型表示等の優れた特徴から、現在広く用いられている。従来の液晶表示素子、特に中小型のものの表示方式にはTN（ねじれネマチック）、STN（超ねじれネマチック）、またはTNをベースにしたアクティブマトリックス（TFT：薄膜トランジスタ）等があり、これらは誘電率異方性値が

正の液晶組成物を利用するものである。

【0 0 0 3】

しかし、これら表示方式の欠点の一つとして視野角の狭さがあり、近年高まっている液晶パネルへの大型化の要求に伴い、その改善が大きな課題となっている。この解決策として近年、垂直配向方式、IPS（インプレインスイッチング）等の表示方式が新たに実用化されてきた。垂直配向方式は液晶分子の垂直配向を利用して視野角の改善を図った方式であり、誘電異方性値が負の液晶組成物が使用される。またIPSは、ガラス基板に対して水平方向の横電界を用いて液晶分子をスイッチングさせることで視野角の改善を図った方法であり、誘電異方性値が正または負の液晶組成物が使用される。このように、視野角改善のために有効な表示方式である垂直配向方式およびIPSには誘電率異方性値が負である液晶化合物ならびに液晶組成物が必要であり、強く要望されるようになってきた。しかしながら、前記の通り従来の表示方式は誘電率異方性値が正である液晶組成物を用いたものが主流であったため、誘電率異方性値が負である液晶化合物や液晶組成物についてはその開発が十分であるとは言えない。

【0 0 0 4】

誘電率異方性値が負の液晶化合物として、2,3-ジフルオロフェニレン骨格を有する液晶化合物（特許文献1 参照）及び3,4-ジフルオロ-5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン骨格を有する液晶化合物（特許文献2 参照）が開示されている。しかしこれらの化合物は、誘電率異方性値の絶対値は必ずしも十分には大きくなく、前述の液晶表示素子開発の妨げとなっており、誘電率異方性値が負であってその絶対値の大きい化合物の開発が求められていた。

【0 0 0 5】

【特許文献1】

独国特許出願公開第 1 9 5 2 2 1 4 5 号

【特許文献2】

独国特許出願公開第 3 9 0 6 0 5 8 号

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

誘電率異方性が負であってその絶対値が大きい液晶化合物を提供することであり、これを用いた液晶組成物及び液晶表示素子を提供することである。

【0007】

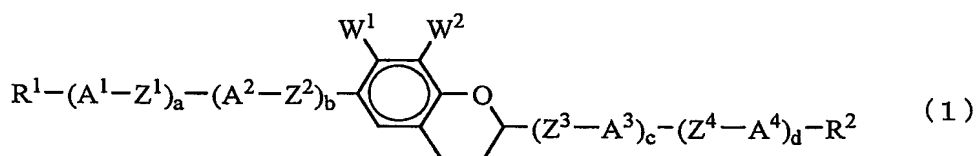
【課題を解決するための手段】

本発明者は、クロマン誘導体及びこれを用いたネマチック液晶組成物を検討した結果、本件発明を完成するに至った。

【0008】

本発明は、一般式(1)

【化4】



(式中、 R^1 および R^2 は各々独立的に水素原子、炭素数1~12のアルキル基または炭素数2~12のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個の CH_2 基または隣接していない2個以上の CH_2 基は0および/またはSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個または2個以上の水素原子はFまたはClに置換されてもよく、

【0009】

A^1 、 A^2 、 A^3 および A^4 はそれぞれ独立的に

(a) トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個の CH_2 基または隣接していない2個の CH_2 基は0および/またはSに置換されてもよい)

(b) 1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個または2個以上のCH基はNに置換されてもよい)

(c) 1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基および1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基

からなる群より選ばれる基であり、上記の基(a)、基(b)、基(c)はCNまたはハロゲンで置換されていてもよく、

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 はそれぞれ独立的に $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、-

CH₂CH(CH₃)-、-CH(CH₃)CH(CH₃)-、-CF₂CF₂-、-CF=CF-、-CH₂O-、-OCH₂-、-OCH(C₂H₅)-、-CH(CH₃)O-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₃O-、-O(CH₂)₃-、-C≡C-、-CF₂O-、-OCF₂-、-COO-、-OCO-、-COS-、-SCO-または単結合を表し、A¹、A²、A³、A⁴、Z¹、Z²、Z³およびZ⁴が複数存在する場合は、それらは同一でもよく異なってもよく、a、b、cおよびdはそれぞれ独立的に0、1または2を表し、W¹およびW²はそれぞれ独立的にF、Cl、-CF₃、-CF₂H、-OCF₃または-OCF₂Hを表す。)で表されるクロマン誘導体およびこれを用いた液晶組成物、さらにこれを用いた液晶表示素子を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】

一般式(1)で表される化合物は多くの化合物を包含するものであるが、次に記載の化合物が好ましい。

【0011】

一般式(1)においてR¹およびR²はそれぞれ独立的に、炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~12のアルケニル基、炭素数1~12のアルコキシル基、炭素数1~5のアルコキシル基によって置換された炭素数1~7のアルキル基又は炭素数1~5のアルコキシル基によって置換された炭素数2~7のアルケニル基を表すことが好ましく、炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~12のアルケニル基がより好ましく、具体的には

-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)₂CH₃、-(CH₂)₃CH₃、-(CH₂)₄CH₃、-(CH₂)₅CH₃、-(CH₂)₆CH₃、-(CH₂)₇CH₃、-CH=CH₂、-CH=CHCH₃(E体)、-(CH₂)₂CH=CH₂、-(CH₂)₂CH=CHCH₃(E体)、-(CH₂)₄CH=CH₂、-(CH₂)₄CH=CHCH₃(E体)又は-(CH₂)₆CH=CH₂を表すことが特に好ましい。

【0012】

A¹、A²、A³およびA⁴はそれぞれ独立的に、トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個のCH₂基または隣接していない2個のCH₂基がOに置換されているものを含む)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個または2個以上のCH基がNに置換されているものを含む)、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスシクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル

基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基もしくはこれらの水素原子がフッ素原子で置換された置換基を表すことが好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基、フッ素置換された1,4-フェニレン基又は1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基がより好ましい。

【0013】

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 はそれぞれ独立的に、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ (E体)、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ (E体)、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$ 又は単結合を表すことが好ましいが、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ (E体)、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ (E体)、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 又は単結合がより好ましく、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ (E体)又は単結合が特に好ましい。

【0014】

W^1 および W^2 はそれぞれ独立的に、F、Cl、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{OCF}_3$ 又は $-\text{OCF}_2\text{H}$ を表すことが好ましいが、F又はClがより好ましく、Fが特に好ましい。

【0015】

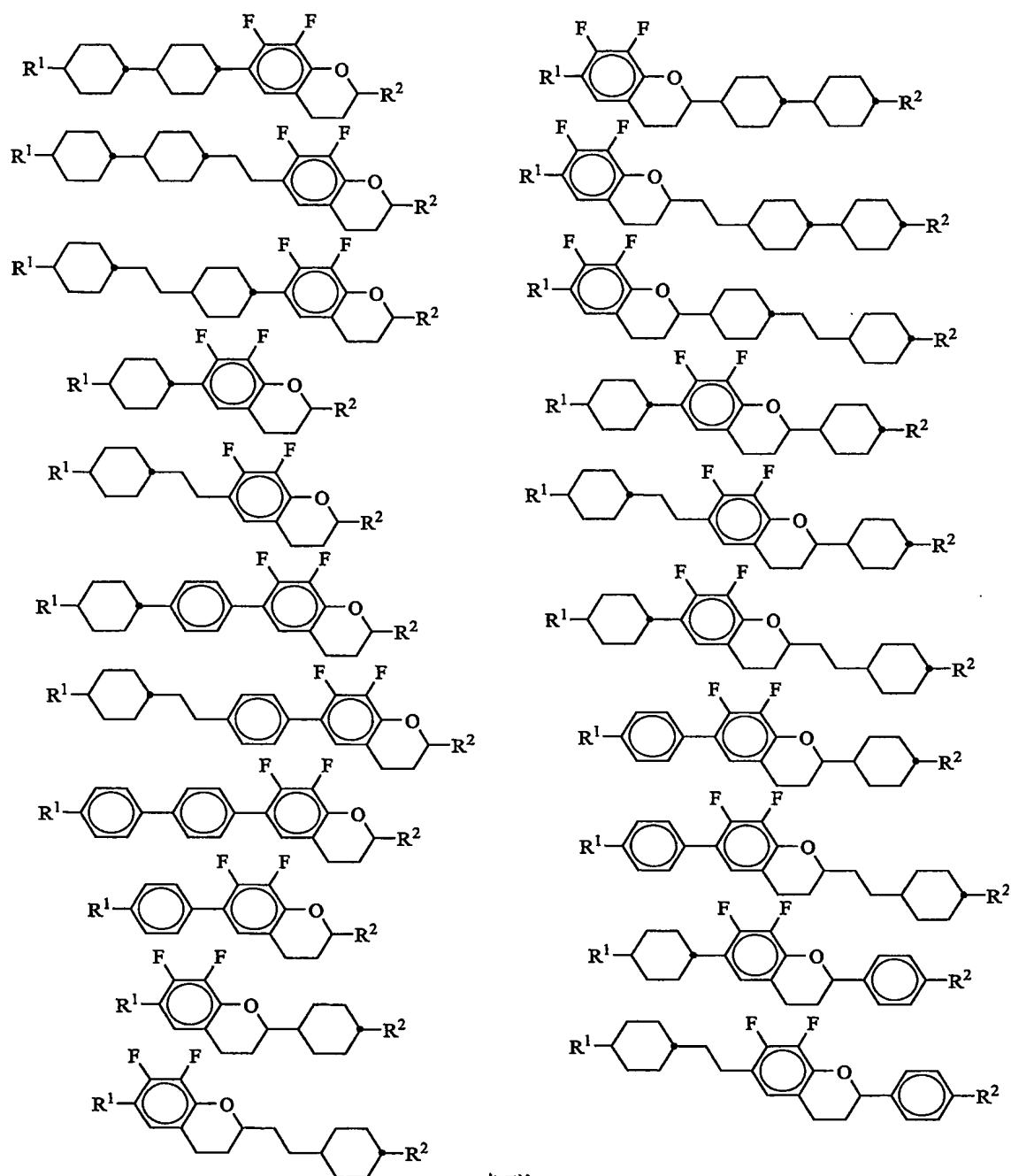
a、b、cおよびdはそれぞれ独立的に、0、1又は2を表すが、 $1 \leq a+b+c+d \leq 3$ を満たすことが好ましく、 $1 \leq a+b+c+d \leq 2$ を満たすことがより好ましい。

【0016】

さらに詳述すると、一般式(1)の化合物の中で、特に好ましい化合物として式群1に記載した化合物を挙げることができる。

【0017】

【化5】



【0018】

(式中、 R^1 および R^2 は各々独立的に $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E体)、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E体)、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E体)又は $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$ を表す。)

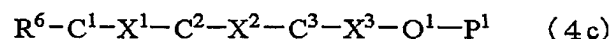
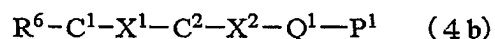
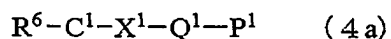
【0019】

一般式(1)で表される化合物と混合して使用することのできるネマチック液晶化合物の好ましい代表例としては、本発明の提供する組成物においては、その第一成分として一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含有するが、その他の成分として特に以下の第二から第三成分から少なくとも1種含有することが好ましい。

【0020】

即ち、第二成分はいわゆるフッ素系(ハロゲン系)の液晶化合物であって、以下の一般式(4a)から(4c)で示される化合物からなるものである。

【化6】



【0021】

上式中、 R^6 は炭素原子数1~12のアルキル基を表し、これらは直鎖状であってもメチルまたはエチル分岐を有していてもよく、3~6員環の環状構造を有していてもよく、基内に存在する任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CF=CF-$ または $-C\equiv C-$ により交換されていてもよく、基内に存在する任意の水素原子はフッ素原子またはトリフルオロメトキシ基により置換されていてもよいが、炭素原子数2~7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2~7の直鎖状1-アルケニル基、炭素原子数4~7の直鎖状3-アルケニル基、末端が炭素原子数1~3のアルコキシル基により置換された炭素原子数1~5のアルキル基が好ましい。また、分岐により不斉炭素が生じる場合には、化合物として光学活性であってもラセミ体であってもよい。

【0022】

C^1 、 C^2 および C^3 はそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていて

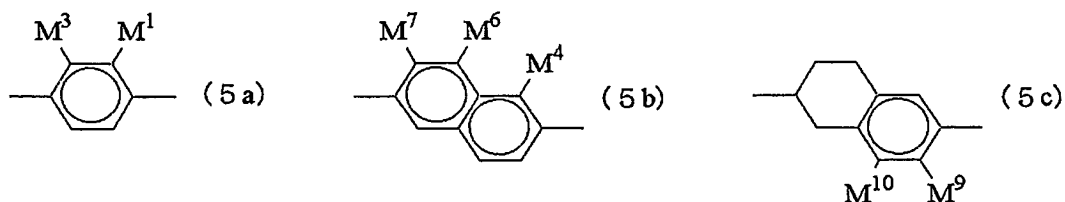
もよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されているもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基またはピリジン-2,5-ジイル基を表すが、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されているもよいナフタレン-2,6-ジイル基または1~2個のフッ素原子により置換されているもよい1,4-フェニレン基が好ましい。特にC²がトランス-1,4-シクロヘキシレン基またはトランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基である場合に、C¹はトランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましく、C³がトランス-1,4-シクロヘキシレン基またはトランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基である場合にC²及びC¹はトランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。また、(4c)においてC¹はトランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。

X¹、X²およびX³は連結基であって、それぞれ独立的に単結合、エチレン基(-CH₂CH₂-)、1,2-プロピレン基(-CH(CH₃)CH₂-及び-CH₂CH(CH₃)-)、1,4-ブチレン基、-COO-、-OCO-、-OCF₂-、-CF₂O-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CH-、-CF=CF-、-C≡C-または-CH=NN=CH-を表すが、単結合、エチレン基、1,4-ブチレン基、-COO-、-OCF₂-、-CF₂O-、-CF=CF-または-C≡C-が好ましく、単結合またはエチレン基が特に好ましい。また、(4b)においてはその少なくとも1個が、(4c)においてはその少なくとも2個が単結合を表すことが好ましい。

【0023】

Q¹は芳香環であり以下の一般式(5a)~(5c)で表すことができる。

【化7】



【0024】

式中、M¹~M¹⁰はそれぞれ独立的に水素原子あるいはフッ素原子を表すが、(5a)において、M¹及びM³の少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、M¹及びM

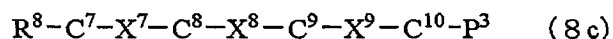
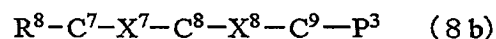
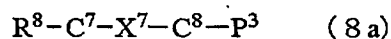
3が共にフッ素原子であることが好ましい。(5b)において、M⁴、M⁶及びM⁷の少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、M⁴、M⁶及びM⁷の少なくとも二つがフッ素原子であることがさらに好ましく、M⁴、M⁶及びM⁷が全てフッ素原子であることが特に好ましい。

末端基P¹はアルコキシル基、アルキル基、アルケニル基またはアルケニルオキシ基を表す。

【0025】

第三成分は誘電率異方性が0付近の非極性液晶であり、以下の一般式(8a)～(8c)で示される化合物からなるものである。

【化8】



【0026】

上式中、R⁸及びP³はそれぞれ独立的に炭素原子数1～12のアルキル基を表し、これらは直鎖状であってもメチルまたはエチル分岐を有していてもよく、3～6員環の環状構造を有していてもよく、基内に存在する任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CH-、-CF=CF-または-C≡C-により交換されていてもよく、基内に存在する任意の水素原子はフッ素原子またはトリフルオロメトキシ基により置換されていてもよいが、炭素原子数1～7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2～7の直鎖状1-アルケニル基、炭素原子数4～7の直鎖状3-アルケニル基、炭素原子数1～3の直鎖状アルコキシル基または末端が炭素原子数1～3アルコキシル基により置換された炭素原子数1～5の直鎖状アルキル基が好ましく、さらに少なくとも一方は炭素原子数1～7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2～7の直鎖状1-アルケニル基または炭素原子数4～7の直鎖状3-アルケニル基であることが特に好ましい。

【0027】

C⁷、C⁸、C⁹およびC¹⁰はそれぞれ独立的に、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1～2個のフッ素原子あ

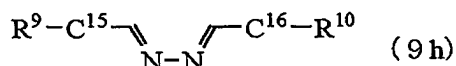
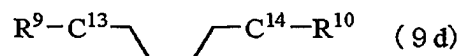
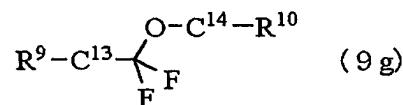
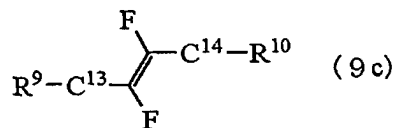
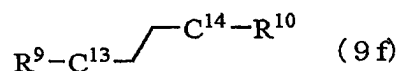
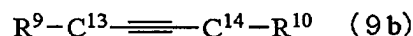
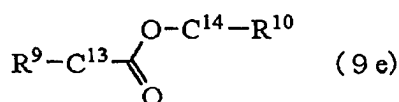
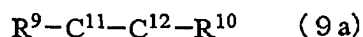
るいはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキササン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基またはピリジン-2,5-ジイル基を表すが、各化合物において、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキササン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基またはピリジン-2,5-ジイル基は1個以内であることが好ましく、他の環はトランス-1,4-シクロヘキシレン基あるいは1~2個のフッ素原子またはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基であることが好ましい。

X7、X8およびX9は連結基であって、それぞれ独立的に単結合、エチレン基($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、1,2-プロピレン基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 及び $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$)、1,4-ブチレン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ または $-\text{CH}=\text{NN}=\text{CH}-$ を表すが、単結合、エチレン基、1,4-ブチレン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ または $-\text{CH}=\text{NN}=\text{CH}-$ が好ましく、(8b)においてはその少なくとも1個が、(8c)においてはその少なくとも2個が単結合を表すことが好ましい。

【0028】

(8a)におけるより好ましい形態は以下の一般式(9a)~(9h)で表すことができる。

【化9】



【0029】

上記各式中、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立的に炭素原子数1~7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2~7の直鎖状1-アルケニル基、炭素原子数4~7の直鎖状3-アルケニル基、炭素原子数1~3の直鎖状アルコキシル基または末端が炭素原子数1~3のアルコキシル基により置換された炭素原子数1~5の直鎖状アルキル基を表すが、少なくとも一方は炭素原子数1~7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2~7の直鎖状1-アルケニル基または炭素原子数4~7の直鎖状3-アルケニル基を表す。ただし、 C^{11} 、 C^{13} および C^{15} が芳香環の場合、対応する R^9 は1-アルケニル基及びアルコキシル基を除き、 C^{12} 、 C^{14} および C^{16} が芳香環の場合、対応する R^{10} は1-アルケニル基及びアルコキシル基を除く。

【0030】

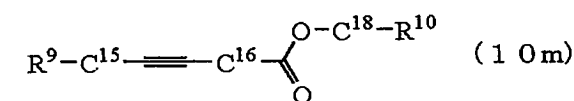
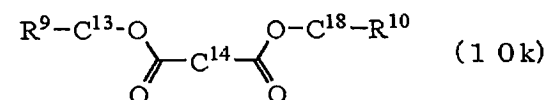
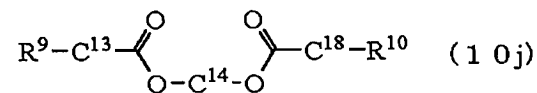
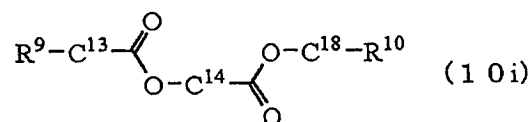
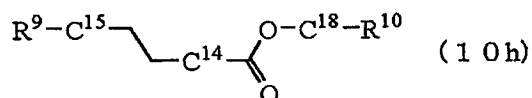
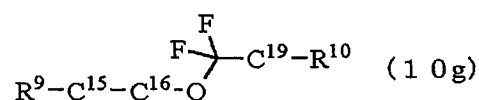
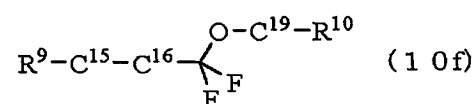
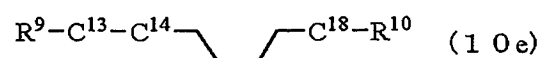
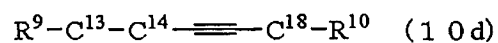
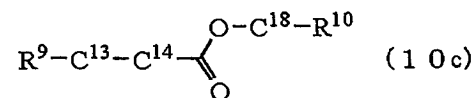
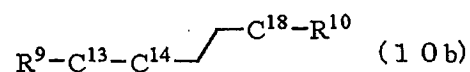
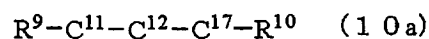
C^{11} および C^{12} はそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子あるいはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサソ-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基またはピリジン-2,5-ジイル基を表すが、各化合物において、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1~2

個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基またはピリジン-2,5-ジイル基は1個以内であることが好ましく、その場合の他方の環はトランス-1,4-シクロヘキシレン基あるいは1~2個のフッ素原子またはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基である。C¹³およびC¹⁴はそれぞれ独立的にトランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子あるいはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基を表すが、各化合物において、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基は1個以内であることが好ましく、その場合の他方の環はトランス-1,4-シクロヘキシレン基あるいは1~2個のフッ素原子またはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基である。C¹⁵およびC¹⁶はそれぞれ独立的に1~2個のフッ素原子あるいはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基を表すが、各化合物において1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基は1個以内であることが好ましい。

【0031】

(8b)におけるより好ましい形態は以下の一般式(10a)~(10m)で表すことができる。

【化10】



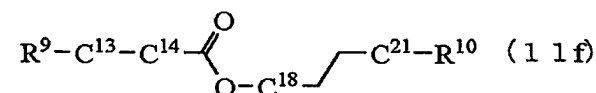
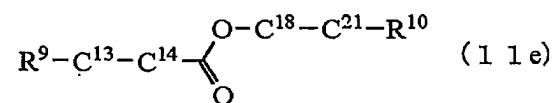
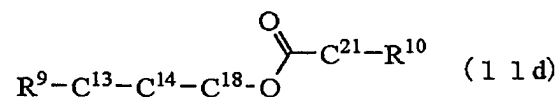
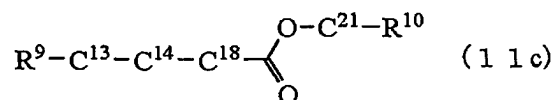
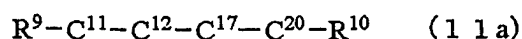
【0032】

上式中、C¹¹、C¹²、C¹³、C¹⁴、C¹⁵およびC¹⁶は前述の意味を表し、C¹⁷はC¹¹と、C¹⁸はC¹³と、C¹⁹はC¹⁵とそれぞれおなじ意味を表す。また、上記各化合物において、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサソ-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基またはピリジン-2,5-ジイル基は1個以内であることが好ましく、その場合の他方の環はトランス-1,4-シクロヘキシレン基あるいは1~2個のフッ素原子またはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基である。

【0033】

次に(8c)におけるより好ましい形態は以下の一般式(11a)~(11f)で表すことができる。

【化 11】



【0034】

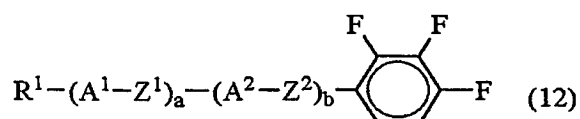
上式中、C¹¹、C¹²、C¹³、C¹⁴、C¹⁷およびC¹⁸は前述の意味を表し、C²⁰はC¹¹またC²¹はC¹³とそれぞれおなじ意味を表す。また、上記各化合物において、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1~2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサン-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基またはピリジン-2,5-ジイル基は1個以内であることが好ましく、その場合の他方の環はトランス-1,4-シクロヘキシレン基あるいは1~2個のフッ素原子またはメチル基により置換されていてもよい1,4-フェニレン基である。

本発明において、一般式(1)の化合物について、製造例を以下に挙げる。勿論本発明の主旨、および適用範囲は、これら製造例により制限されるものではない。

【0035】

(製法1) 一般式(12)

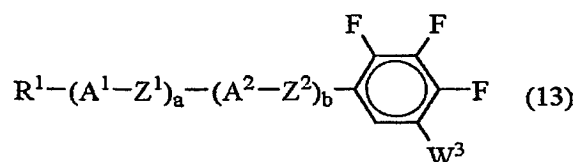
【化12】



(式中、 R^1 、 A^1 、 A^2 、 Z^1 、 Z^2 、 a および b はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるベンゼン誘導体に対し、ハロゲン基を導入して一般式(13)

【0036】

【化13】

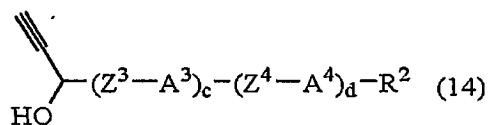


(式中、 R^1 、 A^1 、 A^2 、 Z^1 、 Z^2 、 a および b はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表し、 W^3 はハロゲンを表す。)で表されるベンゼン誘導体を得る。このとき W^3 は塩素、臭素およびヨウ素が好例として挙げられるが、ヨウ素がより好ましい。

【0037】

得られた一般式(13)の化合物に、一般式(14)

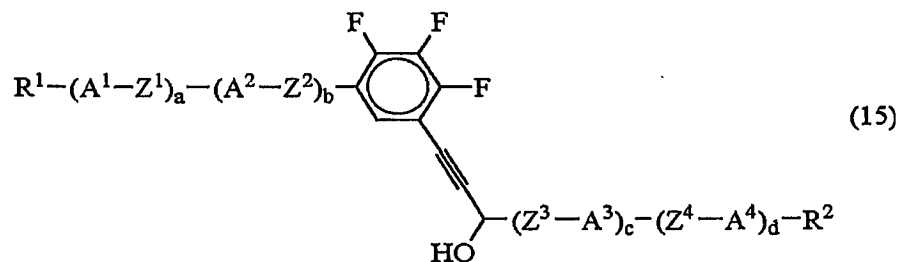
【化14】



(式中、 R^2 、 A^3 、 A^4 、 Z^3 、 Z^4 、 c および d はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるアセチレン誘導体をカップリング反応させ、一般式(15)

【0038】

【化15】

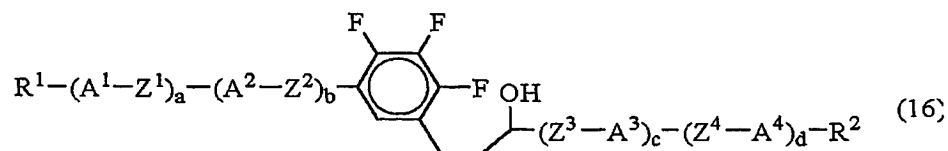


(式中、 R^1 、 R^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 a 、 b 、 c および d はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるアセチレン誘導体を得る。

【0039】

得られた一般式(15)の化合物を水素添加して、一般式(16)

【化16】

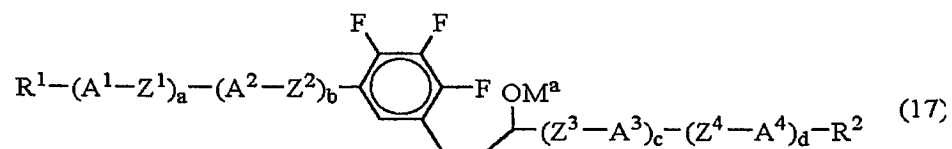


(式中、 R^1 、 R^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 a 、 b 、 c および d はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるアルコール誘導体を得る。

【0040】

得られた一般式(16)の化合物に塩基を反応させ、一般式(17)

【化17】



【0041】

(式中、 R^1 、 R^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 a 、 b 、 c および d はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表し、 M^a はリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属等の金属を表す。)で表されるアルコールを得る。好ましい塩基の例として金属水素化物、金属炭酸塩、金属水酸化物、金属カルボン酸塩、金属アミド、金属等を挙げることができ、中でもアルカリ金属水素化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アミド、アルカリ金属が好ましく、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属炭酸塩は更に好ましい。アルカリ金属水素化物としては水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウムを、アルカリ金属炭酸塩としては炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウムをそれぞれ好ましく挙げることができる。

【0042】

このとき溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、エーテル系溶媒、炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒、極性溶媒等を好ましく用いることができる。エーテル系溶媒としては、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル等を、塩素系溶媒としてはジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素等を、炭化水素系溶媒としてはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン等を、芳香族系溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等を、極性溶媒としてはN,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等を好例として挙げるることができる。中でも、テトラヒドロフラン、ジメチルエーテル等のエーテル系溶媒およびN,N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒がより好ましい。また、前記の各溶媒を単独で使用しても、2種もしくはそれ以上の溶媒を混合して使用してもよい。

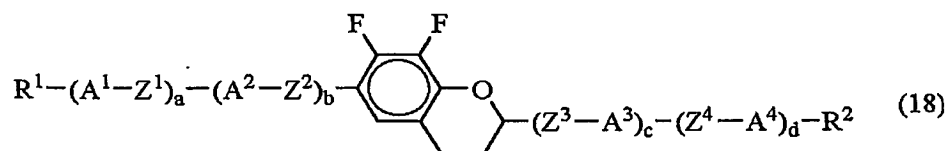
【0043】

反応温度は溶媒の凝固点から還流温度範囲で行うことができるが、-20℃から60℃が好ましい。

【0044】

得られた一般式(17)の化合物をを分子内で置換反応させることにより、一般式(18)

【化18】



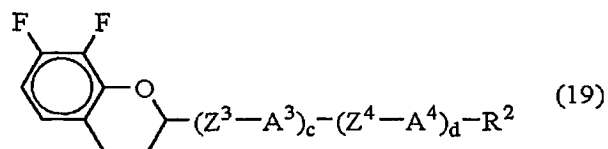
(式中、 R^1 、 R^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 a 、 b 、 c および d はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるクロマン誘導体を得ることができる。本反応は一般式(17)で表されるアルコールの生成反応と同一系内で行なうことが好ましい。

【0045】

(製法2)

1,2,3-トリフルオロベンゼンを出発原料として、製法1と同様の反応を行うことで、一般式(19)

【化19】

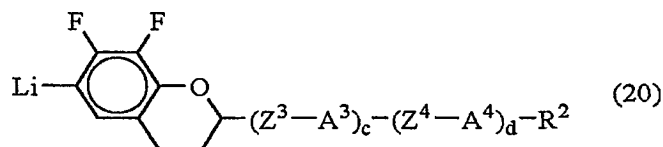


(式中、R²、A³、A⁴、Z³、Z⁴、cおよびdはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるクロマン誘導体を得る。

得られた一般式(19)の化合物をリチオ化することで、一般式(20)

【0046】

【化20】

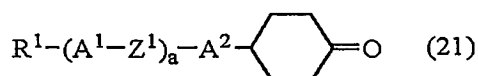


(式中、R²、A³、A⁴、Z³、Z⁴、cおよびdはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるリチウム化合物を得る。

【0047】

得られた一般式(20)の化合物を一般式(21)

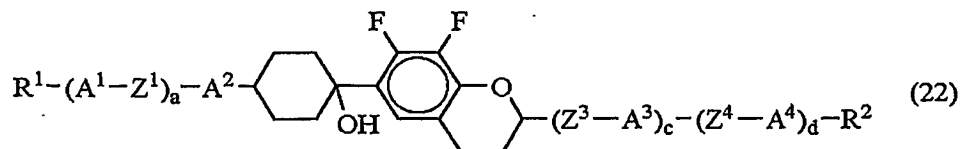
【化21】



(式中、R¹、A¹、A²、Z¹およびaはそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるシクロヘキサノン誘導体と反応させることにより、一般式(22)

【0048】

【化22】



(式中、R¹、R²、A¹、A²、A³、A⁴、Z¹、Z³、Z⁴、a、cおよびdはそれぞれ独立的に

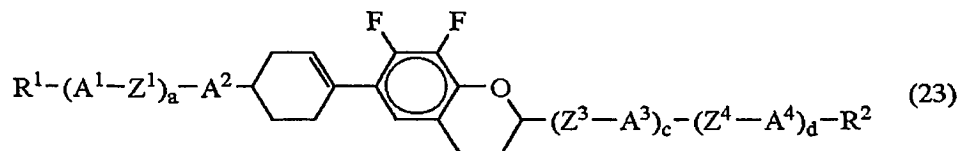
一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるアルコールを得る。

【0049】

得られた一般式(22)の化合物を脱水することで一般式(23)

【0050】

【化23】

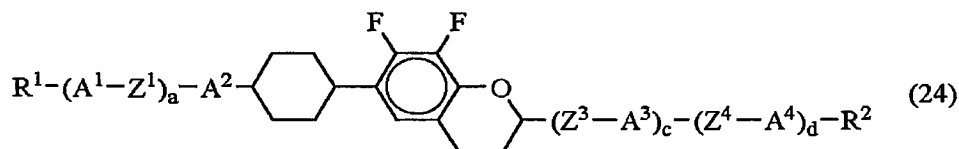


(式中、 R^1 、 R^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 Z^1 、 Z^3 、 Z^4 、 a 、 c および d はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるオレフィンを得る。

得られた一般式(23)の化合物を水素添加することで一般式(24)

【0051】

【化24】



(式中、 R^1 、 R^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 Z^1 、 Z^3 、 Z^4 、 a 、 c および d はそれぞれ独立的に一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるクロマン誘導体を得ることができる。

【0052】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例および比較例の組成物における「%」は『質量%』を意味する。

【0053】

化合物記載に下記の略号を使用する。

【0054】

THF : テトラヒドロフラン

DMF : N, N-ジメチルホルムアミド

p-TsOH : p-トルエンスルホン酸

Et : エチル基

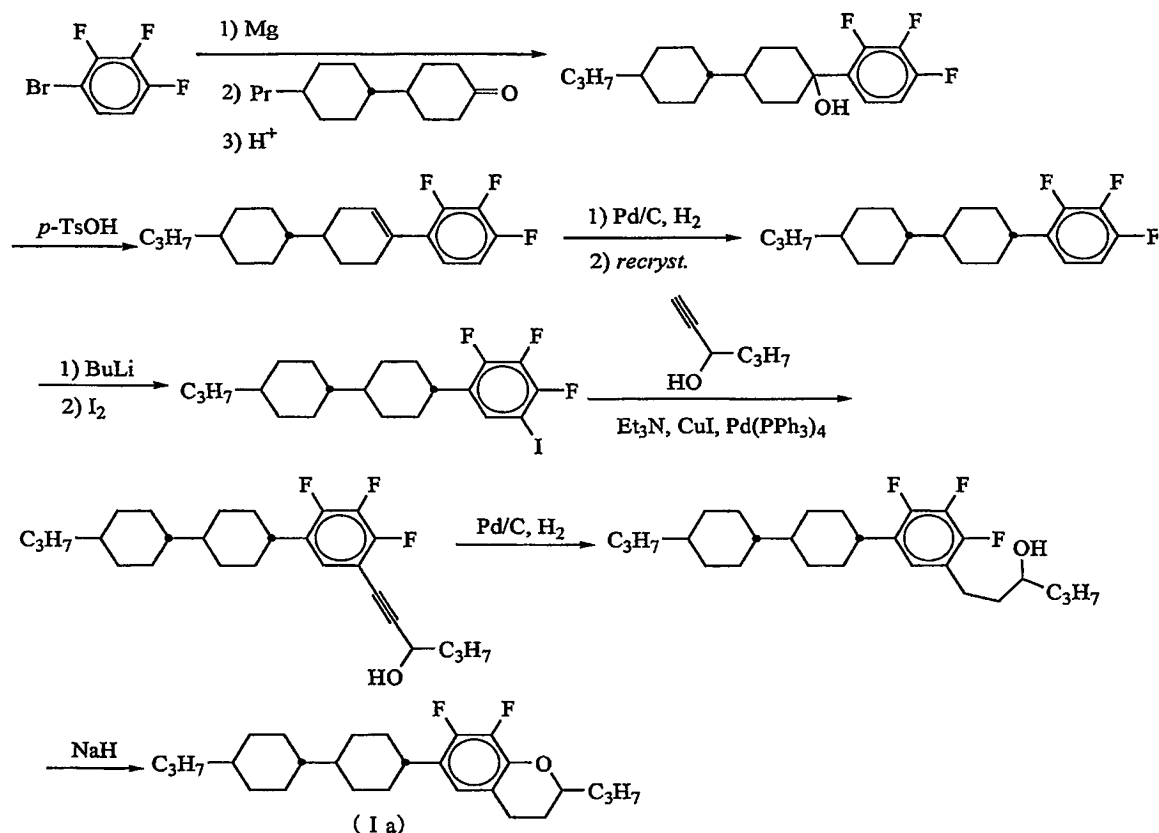
Bu : ブチル基

CN : ニトリル基

【0055】

(実施例1) 7,8-ジフルオロ-6-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]-2-プロピルクロマン(Ia)の合成

【化25】



【0056】

(1-1) 2,3,4-トリフルオロ-1-[1-ヒドロキシ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼンの合成

窒素雰囲気下、マグネシウム7.6 gおよびTHF 20 mLを水冷しながら攪拌している中に、2,3,4-トリフルオロプロモベンゼン60 gのTHF (200 mL) 溶液を2時間かけて滴下し、3時間攪拌した。そこへ、4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキサノン70 gのTHF (200 mL) 溶液を2時間かけて滴下し、2時間攪拌し

た。反応溶液を10%塩酸にあけてしばらく攪拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥して溶媒を減圧留去し、2,3,4-トリフルオロ-1-[1-ヒドロキシ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン110 g (乾燥不十分)を得た。

MS m/z : 354 (M^+), 55 (100)

【0057】

(1-2) 2,3,4-トリフルオロ-1-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-シクロヘキセニル]ベンゼンの合成

2,3,4-トリフルオロ-1-[1-ヒドロキシ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン110 g (乾燥不十分)をトルエン400 mLに溶解し、p-トルエンスルホン酸無水物10 gを加えて2時間加熱還流した。そこへ水を加えてしばらく攪拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン) で精製し、2,3,4-トリフルオロ-1-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-シクロヘキセニル]ベンゼン93 gを得た。

MS m/z : 336 (M^+), 69 (100)

【0058】

(1-3) 2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼンの合成

2,3,4-トリフルオロ-1-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-シクロヘキセニル]ベンゼン93 gを酢酸エチル300 mLに溶解し、5%パラジウム炭素 (50%含水品) 9 gを加えて水素圧0.5 MPaで5時間攪拌した。パラジウム炭素をろ過で除き、溶媒を減圧留去して淡黄色油状物質、淡黄色固体の混合物90 gを得た。このうち80 gを再結晶 (エタノール/メタノール/ヘキサン) により精製し、2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン17 gを得た。

MS m/z : 338 (M^+), 69 (100)

【0059】

(1-4) 5-ヨード-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼンの合成

窒素雰囲気下、2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン 17 g を THF 300 mL に溶解し、 -60°C へ冷却した。そこへブチルリチウム (1.56 M ヘキサン溶液) 39 mL を 30 分かけて滴下し、2 時間攪拌した。そこへヨウ素 14 g の THF (50 mL) 溶液を 1 時間かけて滴下し、室温まで昇温した。反応溶液をチオ硫酸ナトリウム水溶液にあけてしばらく攪拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去して 5-ヨード-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン 25 g を得た。

MS m/z : 464 (M^{+}), 69 (100)

【0060】

(1-5) 5-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼンの合成

窒素雰囲気下、5-ヨード-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン 25 g を DMF 300 mL に溶解し、トリエチルアミン 21 mL、ヨウ化銅 (I) 0.19 g、およびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 0.58 g を加えて 55°C へ加熱した。そこへ 1-ヘキシニ-3-オール 5.9 g の DMF (30 mL) 溶液を 20 分かけて滴下し、3 時間攪拌した。反応混合物をチオ硫酸ナトリウム水溶液にあけてしばらく攪拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、10%塩酸 2 回、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、トルエン) 2 回、活性炭処理 (アセトン)、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン/アセトン) の順で精製し、5-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン 20 g を得た。

MS m/z : 434 (M⁺), 69 (100)

【0061】

(1-6) 5-(3-ヒドロキシヘキシル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼンの合成

5-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン 20 g をエタノール 80 mL に溶解し、5%パラジウム炭素 (50%含水量) 2 g を加えて水素圧 0.5 MPa で 6 時間攪拌後、一晚放置した。パラジウム炭素をろ過により除き、溶媒を減圧留去して 5-(3-ヒドロキシヘキシル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン 10 g を得た。

MS m/z : 438 (M⁺), 420 (100)

【0062】

(1-7) 7,8-ジフルオロ-6-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]-2-プロピルクロマンの合成

窒素置換下、水素化ナトリウム (60% in oil) 1.23 g を DMF 18 mL に懸濁させた。そこへ 5-(3-ヒドロキシヘキシル)-2,3,4-トリフルオロ-1-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]ベンゼン 9 g の THF (36 mL) 溶液を 30 分かけて滴下し、40℃ で 3 時間、50℃ で 3 時間攪拌した。トルエンを加えてしばらく攪拌後、有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン)、再結晶 (ヘキサン)、再結晶 (ヘキサン/エタノール) で精製して無色針状結晶として 7,8-ジフルオロ-6-[トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル]-2-プロピルクロマン 2.5 g を得た。

MS m/z : 418 (M⁺, 100)

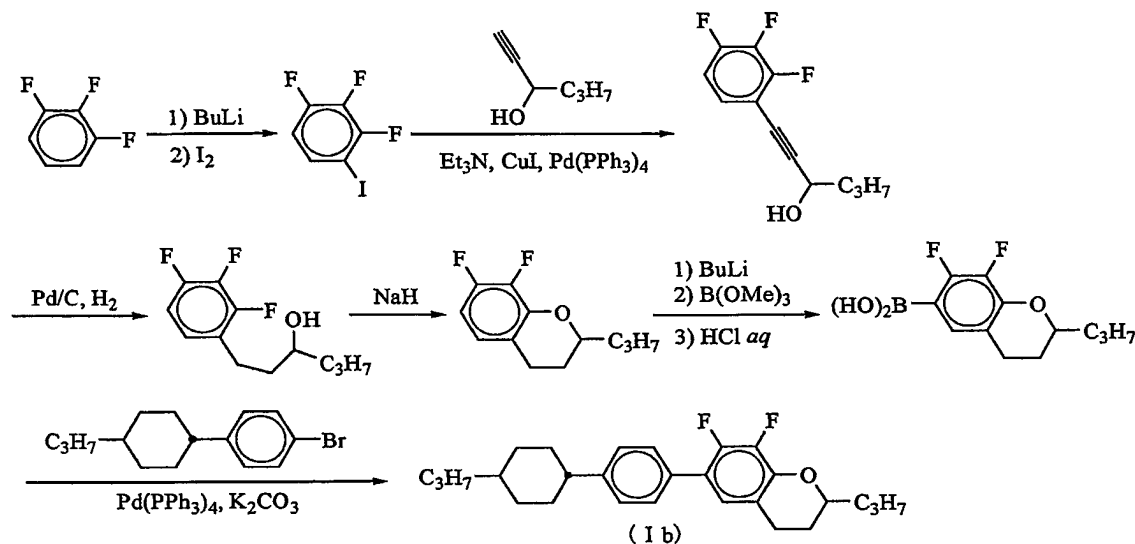
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)

δ : 0.87 (t, J = 7.6 Hz, 3 H), 0.97 (t, J = 7.2 Hz, 3 H), 1.1 1.2 (m, 6 H), 1.25 1.65 (m, 10 H), 1.65 1.9 (m, 12 H), 1.95 2.05 (m, 1 H), 2.6 2.85 (m, 3 H), 3.9 4.05 (m, 1H), 6.58 (d, J = 6.4 Hz, 1 H)

【0063】

(実施例2) 6-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル]-7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマン (Ib)の合成

【化26】



【0064】

(2-1) 4-ヨード-1,2,3-トリフルオロベンゼンの合成

窒素雰囲気下、1,2,3-トリフルオロベンゼンをTHFに溶解し、 -60°C へ冷却した。そこへブチルリチウム (1.56 Mヘキサン溶液) 30分かけて滴下し、2時間攪拌した。そこへヨウ素のTHF溶液を1時間かけて滴下し、室温まで昇温した。反応溶液をチオ硫酸ナトリウム水溶液にあけてしばらく攪拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去して4-ヨード-1,2,3-トリフルオロベンゼンを得た。

【0065】

(2-2) 1-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンの合成

窒素雰囲気下、4-ヨード-1,2,3-トリフルオロベンゼンをDMFに溶解し、トリエチルアミン、ヨウ化銅 (I)、およびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) を加えて 55°C へ加熱した。そこへ1-ヘキシニ-3-オールのDMF溶液を20分かけて滴下し、3時間攪拌した。反応混合物をチオ硫酸ナトリウム水溶液にあけてしばらく攪拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を

合わせ、水、10%塩酸2回、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、トルエン／ヘキサン）で精製し、1-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンを得た。

【0066】

(2-3) 1-(3-ヒドロキシヘキシル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンの合成

1-(3-ヒドロキシ-1-ヘキシニル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンをエタノールに溶解し、5%パラジウム炭素（50%含水量）を加えて水素圧0.5 MPaで6時間攪拌後、一晩放置した。パラジウム炭素をろ過により除き、溶媒を減圧留去して1-(3-ヒドロキシヘキシル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンを得た。

【0067】

(2-4) 7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマンの合成

窒素置換下、水素化ナトリウム（60% in oil）をDMFに懸濁させた。そこへ1-(3-ヒドロキシヘキシル)-2,3,4-トリフルオロベンゼンのTHF溶液を30分かけて滴下し、50℃で3時間攪拌した。トルエンを加えてしばらく攪拌後、有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン）で精製して7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマンを得た。

【0068】

(2-5) 7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマン-6-ほう酸の合成

窒素雰囲気下、7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマンをTHFに溶解し、-60℃へ冷却した。そこへブチルリチウム（1.56 Mヘキサン溶液）30分かけて滴下し、2時間攪拌した。そこへほう酸トリメチルのTHF溶液を1時間かけて滴下し、室温まで昇温した。反応溶液を10%塩酸にあけて2時間攪拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去して7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマン-6-ほう酸を得た。

【0069】

(2-6) 6-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル]-7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマンの合成

窒素雰囲気下、4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)プロモベンゼンをトルエンに溶解し、7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマン-6-ほう酸、炭酸カリウム、水およびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)を加えた。これを加圧下、90℃で5時間撹拌した。反応混合物を水にあげてしばらく撹拌した後有機層を分取し、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせ、水、10%塩酸、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、トルエン)および再結晶(トルエン/ヘキサン)で精製し、6-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル]-7,8-ジフルオロ-2-プロピルクロマンを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)

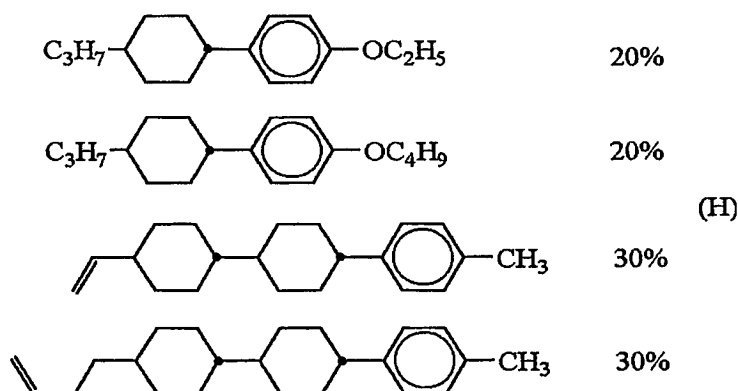
δ : 0.92 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 0.97 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 1.1 1.5 (m, 1 H), 1.5 2.1 (m, 8 H), 2.5 2.9 (m, 3 H), 3.9 4.1 (m, 1H), 6.6 7.0 (m, 1 H), 7.1 7.6 (m, 4 H)

【0070】

(実施例3) 液晶組成物の調製(1)

以下の組成からなるホスト液晶組成物(H)

【化27】



【0071】

を調製した。ここで(H)の物性値は以下の通りである。

ネマチック相上限温度(TN-I): 103.2℃

誘電率異方性($\Delta \epsilon$): 0.03

屈折率異方性(Δn): 0.099

この母体液晶(H)90%と実施例1で得られた(Ia)10%からなる液晶組成物(M-1)を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

【0072】

ネマチック相上限温度(TN-I): 109.0℃

誘電率異方性($\Delta \epsilon$): -0.52

屈折率異方性(Δn): 0.098

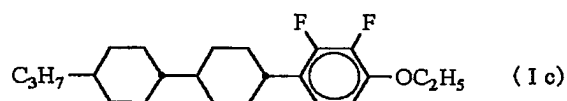
本発明の化合物(Ia)を含有する液晶組成物(M-1)は、母体液晶(H)に比べ、ネマチック相上限温度(TN-I)は上昇し、誘電率異方性($\Delta \epsilon$)は減少して負の値となった。このことから、本発明の化合物(Ia)は、高い温度でも安定してネマチック相を発現し、誘電率異方性が負であり、その絶対値が極めて大きいことがわかる。

【0073】

(比較例1) 液晶組成物の調製(2)

実施例3で調製した母体液晶(H)90%と特許文献1記載の化合物(Ic)

【化28】



10%からなる液晶組成物(M-2)を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

【0074】

ネマチック相上限温度(TN-I): 110.2℃

誘電率異方性($\Delta \epsilon$): -0.48

屈折率異方性(Δn): 0.100

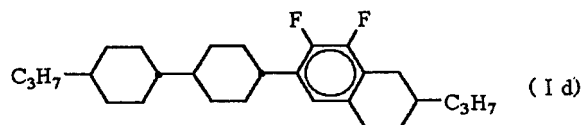
特許文献1記載の化合物(Ic)を含有する液晶組成物(M-2)は、実施例1記載の(M-1)と比べ、ほぼ同等のネマチック相上限温度(TN-I)を有するものの、誘電率異方性の絶対値が小さいことがわかる。

【0075】

(比較例 2) 液晶組成物の調製 (3)

実施例 3 で調製した母体液晶 (H) 90% と特許文献 2 記載の化合物 (Id)

【化 29】



10% からなる液晶組成物 (M-3) を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

【0076】

ネマチック相上限温度 (TN-I): 109.4°C

誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$): -0.22

屈折率異方性 (Δn): 0.099

特許文献 2 記載の化合物 (Id) を含有する液晶組成物 (M-3) は、実施例 1 記載の (M-1) と比べ、ほぼ同等のネマチック相上限温度 (TN-I) を有するものの、誘電率異方性の絶対値が小さいことがわかる。

【0077】

【発明の効果】

本発明のクロマン誘導体は、誘電率異方性が負であってその絶対値が大きい特徴を有する。当該化合物を構成部材とする液晶組成物及び液晶表示素子は、垂直配向方式、IPS 等の液晶表示素子として有用である。

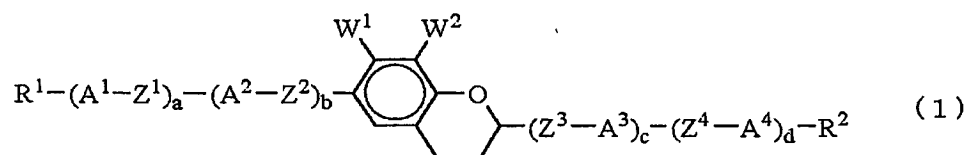
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 誘電率異方性が負であってその絶対値が大きな液晶化合物を提供し、垂直配向方式、IPSなど誘電率異方性値が負である液晶組成物を用いる各種表示方式に有用な液晶組成物を提供することである。

【解決手段】 一般式(1)

【化1】



で表されるクロマン誘導体およびそれを用いたネマチック液晶組成物、さらにこれを用いた液晶表示素子を提供する。本発明の化合物を用いて、垂直配向方式、IPSなどに適した、負の誘電率異方性値を有する液晶組成物を得ることができる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-186941
受付番号	50301086689
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 7月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 6月30日



特願 2 0 0 3 - 1 8 6 9 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 8 8 6]

1. 変更新月日 1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号

氏 名 大日本インキ化学工業株式会社